

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-348693

(43)Date of publication of application : 04.12.2002

(51)Int.Cl.

C25B 1/21  
C01G 45/02  
H01M 4/06  
H01M 4/50  
// H01M 6/06

(21)Application number : 2001-261868

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 30.08.2001

(72)Inventor : TAKAHASHI KENICHI  
CHIBA KAZUYUKI  
TSUYOSHI TORU  
ICHIKAWA MASANORI

(30)Priority

Priority number : 2000269886  
2001085961

Priority date : 01.09.2000  
23.03.2001

Priority country : JP

JP

## (54) ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDE POWDER AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolytic manganese dioxide powder particularly used for an active material for a positive electrode of an alkaline manganese dry battery, having a high alkaline potential in an alkaline electrolyte, or having a high potential in the alkaline electrolyte and a high packing property, and to provide a manufacturing method therefor.  
SOLUTION: The electrolytic manganese dioxide powder has a particle size of 100  $\mu\text{m}$  or less, particles with a size of 1  $\mu\text{m}$  or smaller of less than 15% by the number, and the median size in a range of 20  $\mu\text{m}$  or more but 60  $\mu\text{m}$  or less, and has a potential of 270 mV or higher when measured in an aqueous solution of 40% KOH, with reference to a mercury/mercuric oxide reference electrode. The powder also has particles with a size of 74  $\mu\text{m}$  or larger of 4.5% or less by weight ratio. The powder according to claims 1-3 has density (?) of  $3.20 \leq ? \leq 3.35$  for a compact which is formed from the powder in a forming pressure of 3 t/cm<sup>2</sup>.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-348693

(P2002-348693A)

(43) 公開日 平成14年12月4日 (2002. 12. 4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 2 5 B 1/21		C 0 1 G 45/02	4 G 0 4 8
C 0 1 G 45/02		H 0 1 M 4/06	E 4 K 0 2 1
H 0 1 M 4/06		4/50	5 H 0 2 4
4/50		6/06	Z 5 H 0 5 0
// H 0 1 M 6/06		C 2 5 B 1/00	B
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-261868(P2001-261868)

(22) 出願日 平成13年8月30日 (2001. 8. 30)

(31) 優先権主張番号 特願2000-269886(P2000-269886)

(32) 優先日 平成12年9月1日 (2000. 9. 1)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2001-85961(P2001-85961)

(32) 優先日 平成13年3月23日 (2001. 3. 23)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 高橋 健一

山口県新南陽市土井二丁目15-4

(72) 発明者 千葉 和幸

宮崎県日向市日知屋55-2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解二酸化マンガン粉末及びその製造法

## (57) 【要約】

【課題】 本発明は、特にアルカリマンガン乾電池の正極活物質として使用される電解二酸化マンガン粉末がアルカリ電解液中で高いアルカリ電位を有し、またはアルカリ電解液中で高い電位を有しかつ高い充填性を有する電解二酸化マンガン粉末とその製造法を提供することを目的とするものである。

【解決手段】 粒子径が100  $\mu$ m以下、1  $\mu$ m以下の粒子の個数が15%未満で、かつそのメジアン径が20  $\mu$ m以上60  $\mu$ m以下の範囲にある電解二酸化マンガン粉末であって、該粉末を、40% KOH水溶液中で水銀/酸化水銀参照電極を基準として測定した時の電位が270 mV以上である電解二酸化マンガン粉末、及び、粒子径が74  $\mu$ m以上の粒子の重量割合が4.5%以下である当該電解二酸化マンガン粉末、並びに、当該電解二酸化マンガン粉末を成形圧が3トン/cm<sup>2</sup>で成形した成形体の密度 ( $\rho$ ) が、3.20  $\leq \rho \leq$  3.35 である請求項1～3記載の電解二酸化マンガン粉末。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】粒子径が  $100\mu\text{m}$  以下、 $1\mu\text{m}$  以下の粒子の個数が 15% 未満で、かつそのメジアン径が  $20\mu\text{m}$  以上  $60\mu\text{m}$  以下の範囲にある電解二酸化マンガン粉末であって、該粉末を、40% KOH 水溶液中で水銀／酸化水銀参照電極を基準として測定した時の電位が 270mV 以上である電解二酸化マンガン粉末。

【請求項 2】 $1\mu\text{m}$  以下の粒子の個数が 10% 未満である請求項 1 記載の電解二酸化マンガン粉末。

【請求項 3】粒子径が  $74\mu\text{m}$  以上の粒子の重量割合が 4.5% 以下である請求項 1 又は請求項 2 記載の電解二酸化マンガン粉末。

【請求項 4】請求項 1 記載の電解二酸化マンガン粉末を成形圧が  $3\text{トン}/\text{cm}^2$  で成形した成形体の密度 ( $\rho$ ) が、 $3.20 \leq \rho \leq 3.35$  である請求項 1～3 のいずれかに記載の電解二酸化マンガン粉末。

【請求項 5】電位が 300mV 以上である請求項 1～4 のいずれかに記載の電解二酸化マンガン粉末。

【請求項 6】電解二酸化マンガン粉末を製造するに際し、2価マンガンの濃度が  $35 \sim 60\text{g}/\text{l}$ 、硫酸濃度が  $35 \sim 60\text{g}/\text{l}$ 、温度が  $90^\circ\text{C}$  以上である電解液として、 $70 \sim 100\text{A}/\text{m}^2$  の電流密度で電解を行い、陽極上に電析固着した電解二酸化マンガン析出物を剥離して得られる塊状の電解二酸化マンガンを粉砕した後、分級することを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の電解二酸化マンガン製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、たとえばマンガン乾電池、特にアルカリマンガン乾電池において、正極活物質として使用される電解二酸化マンガンの特定性状を有する電解二酸化マンガン粉末およびその製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電解二酸化マンガン粉末は、たとえばマンガン乾電池またはアルカリマンガン乾電池の正極活物質として知られており、保存性に優れかつ安価であるという利点を有する。

【0003】特に、電解二酸化マンガン粉末を正極活物質として用いるアルカリマンガン乾電池は、重負荷での放電特性に優れていることから電子カメラ、携帯用テープレコーダー、携帯情報機器、さらにはゲーム機や玩具にまで幅広く使用され、近年急速にその需要が伸びてきている。しかしながら、アルカリマンガン乾電池は、放電電流が大きくなるに従い正極活物質である電解二酸化マンガン粉末の利用される量が低下し、また放電電圧が低下するために放電容量が大きく損なわれるという課題がある。言い換えると、大電流を使用する機器にアルカリマンガン乾電池を用いると充填されている正極活物質である電解二酸化マンガンが十分に使用されず使用時間が

短くなるという欠点を有している。

【0004】これらの課題に対して、最も有効な解決手段は、電池が放電される際の電圧を高くするために、電解二酸化マンガン粉末を 40% KOH 水溶液中で水銀／酸化水銀参照電極を基準として測定した時の電位（以下アルカリ電位）が高いものほど、実際の使用に際して許容しうる放電電圧までの放電時間をより長くできる。また、電池内への電解二酸化マンガン粉末を十分な量充填することにより、実質的な電池容量を増加させることで実際の使用に際して許容しうる放電電圧までの放電時間をより長くできる。すなわち、特にアルカリマンガン乾電池用途の電解二酸化マンガン粉末は、十分に高いアルカリ電位または高いアルカリ電位と併せて高い充填性が要求される。

【0005】しかしながら、従来の電解二酸化マンガン粉末ではそのアルカリ電位は十分ではなく、また、高い充填性を得ることも困難であった。

【0006】従来の電解二酸化マンガン粉末のアルカリ電解液中での電位は、水銀／酸化水銀参照電極を基準として測定した場合 250mV であり、これは特に金属亜鉛を負極活物質として用いるアルカリマンガン乾電池の電圧では 1.55V となる。また、1A の電流を取り出した場合アルカリマンガン乾電池の電池電圧は 350mV 低下して 1.20V となる。一般に、アルカリマンガン乾電池が機器を駆動するのに必要な最低電圧は 0.9V までであるため、電解二酸化マンガン粉末のアルカリ電解液中での電位が最大でも 250mV であり、使用可能な放電区間は 1.20V から 0.9V までの高々 300mV 程度しか利用できない。

【0007】電解二酸化マンガン粉末は、特にアルカリマンガン乾電池の正極活物質として使用される際には、電解二酸化マンガン粉末を円盤状またはリング状に加圧成形した粉末成形体として電池正極とする。

【0008】この粉末成形体の成形体密度  $\rho$  が大きければ電池内に電解二酸化マンガン粉末の充填量を上げることができ電池容量が大きくなる。しかしながら従来の電解二酸化マンガン粉末にあっては、電解二酸化マンガン粉末 5g を成形圧  $3\text{トン}/\text{cm}^2$  で直径 2cm の円盤状に成形した場合の粉末成形体密度  $\rho$  は高々  $3.2\text{g}/\text{cm}^3$  であり、十分な充填性を得ることができないという欠点を有していた。

【0009】さらに、米国 Karr McGee 社特許（特許番号 WO00/37714）において示されている電解二酸化マンガン粉末は、その粒子構成が低電流密度電解で製造されるため、粒子径で  $74\mu\text{m}$  以上のものが 9% も含まれており粗大粒子の存在は大きな電流での放電において利用率が低下を引き起こす。また、必要な充填密度を得るために  $4.5\text{トン}/\text{cm}^2$  の成形圧を必要とし電解二酸化マンガン粉末の放電に必要な水分の正極合剤中への浸入が不十分となり、十分な利用率が得ら

れない。また、低電流密度での電解のために生産性の低下を引き起こす等の課題を有している。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、特にアルカリマンガン乾電池の正極活物質として使用される電解二酸化マンガン粉末がアルカリ電解液中で高いアルカリ電位を有し、またはアルカリ電解液中で高い電位を有しかつ高い充填性を有する電解二酸化マンガン粉末とその製造法を提供することを目的とするものである。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、アルカリ電解液中で高い電位を有し、またはアルカリ電解液中で高い電位を有しかつ高い充填性を有する電解二酸化マンガン粉末の発明を完成するに至った。さらに、この電解二酸化マンガン粉末を製造するに当たっては、電解二酸化マンガンの電解工程において電解温度、電解液濃度の電解条件を検討した結果その製造法を完成するに至った。

【0012】すなわち、本発明の電解二酸化マンガン粉末はアルカリ電解液中で高い電位を有し、またはアルカリ電解液中で高い電位を有しかつ高い充填性を有し、最大粒子径が  $100\mu\text{m}$  以下、 $1\mu\text{m}$  以下の粒子の個数が 15% 未満で、かつそのメジアン径が  $20\mu\text{m}$  以上  $60\mu\text{m}$  以下の範囲にある電解二酸化マンガン粉末であって、該粉末を、40% KOH 水溶液中で水銀/酸化水銀参照電極を基準として測定した時の電位が  $270\text{mV}$  以上である電解二酸化マンガン粉末であって、さらに該粉末を  $3\text{ton/cm}^2$  の加圧成形した際の成形体密度 ( $\rho$ ) が、 $3.20 \leq \rho \leq 3.35$  の範囲にある電解二酸化マンガン粉末である。

【0013】また、電解二酸化マンガン粉末の製造方法は、2価マンガンの濃度が  $35\text{g/l} \sim 60\text{g/l}$ 、硫酸の濃度が  $35\text{g/l} \sim 60\text{g/l}$ 、温度が  $90^\circ\text{C}$  以上である硫酸マンガンと硫酸の水溶液を電解液として、陽極と陰極を備えた電解槽内で、電解電流密度が  $70\text{A/m}^2 \sim 100\text{A/m}^2$  の範囲で電解を行い、陽極上に電析固着した電解二酸化マンガン析出物を剥離して得られる塊状の電解二酸化マンガンを粉砕した後、分級することによる。

【0014】以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

【0015】電解二酸化マンガン粉末は、特にアルカリマンガン乾電池の正極活物質として使用される際には、電解二酸化マンガン粉末に導電性を付与するためにカーボン等を加えた混合粉末を円盤状またはリング状に加圧成形した粉末成形体として電池正極とする。これをさらに、電池を構成する円筒状のニッケル鍍金を施した鉄製の電池缶に挿入して電池を構成する。

【0016】本発明において、電解二酸化マンガン粉末の最大粒子径、 $1\mu\text{m}$  以下の粒子の個数、メジアン径を

定めているのは以下に述べる理由による。

【0017】すなわち、本発明で得られた電解二酸化マンガン粉末では、 $100\mu\text{m}$  を越えるサイズの粉末が存在すると、電池缶内を傷つける結果、電池缶に施した鍍金を破損し露出した鉄と反応してガス発生などの原因となる。さらに電池負極となる亜鉛と、電池正極となる電解二酸化マンガン粉末を加圧成形してなる粉末成形体を、電気的に絶縁するためのセパレータの破損を招き、正極活物質である電解二酸化マンガン粉末と電池負極である亜鉛が直接接触することになり電池の保存中に自己放電を生じ容量低下を招く。

【0018】また、 $1\mu\text{m}$  以下の粒子は、導電性を付与するためのカーボンとの接触が不十分となりその個数が 15% 以上では利用できる電解二酸化マンガンの量が大きく損なわれることになる。

【0019】また、メジアン径が  $60\mu\text{m}$  を越えるものは電解二酸化マンガン粉末の全表面積が低下し反応性が悪くなる。さらにメジアン径が  $20\mu\text{m}$  未満の電解二酸化マンガン粉末は充填性が大きく損なわれる。

【0020】以上の理由により、本発明の電解二酸化マンガン粉末は、最大粒子径は  $100\mu\text{m}$  以下、 $1\mu\text{m}$  以下の粒子の個数が 15% 未満、メジアン径は  $20\mu\text{m}$  以上  $60\mu\text{m}$  以下であることが必要である。さらに  $1\mu\text{m}$  以下の粒子個数が 10% 未満、 $74\mu\text{m}$  以上の粒子の重量割合が 4.5% 未満であればその効果がさらに顕著となることは言うまでもない。

【0021】以上述べたように、本発明の電解二酸化マンガン粉末では、最大粒子径と  $1\mu\text{m}$  以下の粒子の個数、さらにはメジアン径の規定が重要であり、また高いアルカリ電位を示すことが重要である。本発明の電解二酸化マンガン粉末の粒度については以下に述べる方法により測定した。

(最大粒子径、 $1\mu\text{m}$  以下の粒子の個数、メジアン径の測定法) 本発明の製造法で製造された電解二酸化マンガン粉末を分散懸濁した溶液にレーザー光を照射し、その散乱光により測定する光散乱法 (日機装社製、商品名: マイクロトラック) を用いて電解二酸化マンガン粉末の粒子径と個数の測定を行った。この方法では、分散懸濁した電解二酸化マンガン粉末の粒子径を測定し、電解二酸化マンガンの最大粒子径と  $1\mu\text{m}$  以下の粒子の個数およびメジアン径を測定した。

【0022】前述したように特に高容量アルカリマンガン乾電池には、電解二酸化マンガン粉末のアルカリ電解液中で高い電位が必要であり、本発明における電解二酸化マンガン粉末の、40% KOH 水溶液中での電位の測定法について述べる。

(40% KOH 水溶液中での電解二酸化マンガン粉末の電位の測定法) 本発明における 40% KOH 水溶液中での電解二酸化マンガン粉末の電位の測定は、電解二酸化マンガン粉末 2g に 40% KOH 水溶液 5ml を加え、

電解二酸化マンガン粉末とKOH水溶液の混合物スラリーとし、この混合物スラリーの電位を水銀/酸化水銀参照電極を基準として測定し電解二酸化マンガン粉末のアルカリ電位として評価した。

【0023】さらに高容量アルカリマンガン乾電池においては、電解二酸化マンガン粉末の高い充填性が必要である。本発明の電解二酸化マンガン粉末は高い充填性を備えており、以下に述べる本発明の電解二酸化マンガン粉末の成形体密度 $\rho$ を測定する方法により確認した。

(粉末成形体密度 $\rho$ の測定法) 本発明の製造法で製造された電解二酸化マンガン粉末を5g採取し、直径2cmの円筒状の金型に入れて、上下方向より3ton/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧し得られたそれぞれの粉末成形体の厚みを測定し、さらに円盤状粉末成形体の直径から粉末成形体体積を算出し、粉末成形体の体積と重量から粉末成形体密度 $\rho$ を求める方法により測定した。

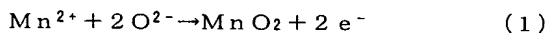
【0024】本発明の電解二酸化マンガン粉末にあつては、3ton/cm<sup>2</sup>の成形圧力で円盤状粉末成形体を作成し粉末成形体 $\rho$ を求めた結果、成形体密度 $\rho$ が3.2g/cm<sup>3</sup>以上3.5g/cm<sup>3</sup>以下の粉末成形体密度 $\rho$ を有する電解二酸化マンガン粉末である。

【0025】さらに、本発明の製造法においては、2価マンガン(Mn<sup>2+</sup>)の濃度が35g/l~60g/l、硫酸の濃度が35g/l~60g/l、温度が90℃以上である硫酸マンガンと硫酸の水溶液を電解液として、陽極と陰極を備えた電解槽内で、電解電流密度が70A/m<sup>2</sup>~100A/m<sup>2</sup>の範囲で電解を行い、陽極上に電析固着した電解二酸化マンガン析出物を剥離して得られる塊状の電解二酸化マンガンを粉砕した後、分級することにより電解二酸化マンガン粉末を製造する。これは以下に述べる理由による。

【0026】電解二酸化マンガンは、以下の反応式

(1) に従い電解により陽極上に析出する。

【0027】



このため、電解液中のMn<sup>2+</sup>濃度が35g/l未満と少ない場合は、少ない場合は、陽極上へのMn<sup>2+</sup>供給不足が発生する結果、電解電圧の上昇を引き起こし陽極上で酸素発生を招き効率が低下する。

【0028】また、Mn<sup>2+</sup>濃度が60g/lより高い場合には電解二酸化マンガン中にアルカリ電位の低い $\beta$ -MnO<sub>2</sub>が生成する。

【0029】また、硫酸濃度の影響は定かではないが、硫酸濃度が35g/lより低い場合には電解二酸化マンガン中にアルカリ電位の低い $\beta$ -MnO<sub>2</sub>が生成する。さらに硫酸濃度60g/lより高い場合においては電解電圧の上昇を引き起こし陽極上で酸素発生を招き効率が低下する。

【0030】電解二酸化マンガンは、本発明における電解液濃度よりさらに広い範囲で電解生成可能であるが、

本発明の電解二酸化マンガン粉末が高い充填性を有し、または高い充填性とアルカリ電解液中で高い電位を併せもつ電解二酸化マンガン粉末を得るためには、電解液中のMn<sup>2+</sup>濃度と硫酸濃度を規定する必要がある、その範囲は2価マンガンMn<sup>2+</sup>の濃度が35g/l~60g/l、硫酸の濃度が35g/l~60g/lである。

【0031】本発明の製造法における電解温度は90℃以上、及び電解電流密度は70A/m<sup>2</sup>~100A/m<sup>2</sup>で行うことが必須である。この理由は、電解温度が90℃未満、および電解電流密度が70A/m<sup>2</sup>未満の場合あるいは100A/m<sup>2</sup>より大きい場合は電解二酸化マンガン粉末のアルカリ電解液中での電位が低くなりかつ充填性が不十分となり、本発明の目的を達成することができないからである。

【0032】なお、本発明の製造法においては、電解二酸化マンガンの電解製造における陽極板はチタンを用いているが、他のチタン合金、鉛板、黒鉛板であっても適用できることはいうまでもない。また電極上に析出した電解二酸化マンガンは衝撃により剥離することから、耐衝撃性の優れたチタンあるいはチタン合金がより望ましい。

【0033】また本発明の製造法における粉砕方法は、粗粉砕としてジョークラッシャーにより1辺が3cmから5cmの塊状物に粉砕し、さらに微粉砕を行うためにロール粉砕機により粉砕を行う。その後乳鉢によりさらに粉砕を行った。さらに必要に応じて乾式ボールミル粉砕も併用した。

【0034】この粉砕においては、粗粉砕のジョークラッシャー以外にジャイレートクラッシャー等での粉砕も可能である。さらに乳鉢による粉砕の他に湿式ボールミル粉砕、臼(ミル)粉砕などが適用可能であることは言うまでもない。また分級方法においてはふるいによる他に粉砕して得られた電解二酸化マンガン粉末をさらに純水中に分散し沈降粉末をろ過し70℃気流中で乾燥を行うことにより微粉末をさらに除去することが出来るのでより好ましい。さらに、特にアルカリマンガン乾電池用途に限っては、電解二酸化マンガン粉末をさらにNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>あるいはNaOH水溶液中にて中和し水洗・乾燥が行われるがそのような操作が行われる場合であっても本発明が適用でき、これらに限定されるものではない。

【0035】

【実施例】以下本発明を実施例及び比較例により詳細に説明する。

【0036】実施例1

電解二酸化マンガンの製造に際しては、加温装置を設けた内容積20リットルの電解槽に陽極としてチタン板、陰極として黒鉛板をそれぞれ向かい合うように懸垂せしめ、電解槽上部より硫酸マンガン溶液を補給する為の管を設けたものを使用した。

【0037】電解補給液としては硫酸マンガン溶液を用

い、この溶液を前記電解槽に注入しながら、電解するに際して、電解中の電解液の組成が2価マンガン濃度35 g/l、硫酸濃度40 g/lとなるように調整し、電解槽の温度を95℃に保ち、電流密度80 A/m<sup>2</sup>で行った。

【0038】10日電解した後、電解二酸化マンガンを電着した陽極チタン板を取りだし純水にて洗浄後、陽極チタン板上に析出固着した電解二酸化マンガンを打撃により剥離し、得られた塊状物をジョークラッシャーにより粗粉砕しさらにロールミル粉砕機により細かく粉砕し、その後乳鉢により粉砕を行った後、目開き200メッシュのふるいにて分級し、電解二酸化マンガンを得た。

【0039】このようにして得られた電解二酸化マンガンの粉末の粒度は、溶媒を純水として粉末を懸濁しそこにレーザー光を照射する光散乱法（日機装社製、商品名：マイクロトラック）を用いて測定した結果、最大粒子径が90 μmでかつ1 μm以下の粒子の個数が5%で、かつそのメジアン径が50 μmであった。また、74 μm以上の粒子割合は3.2%であった。この電解二酸化マンガンの粉末2 gを採取しこれに40% KOH 5 mlを加え、水銀/酸化水銀参照電極を基準として電解二酸化マンガンの粉末のアルカリ電位を測定した。結果は320 mVであった。

【0040】つぎにこの電解二酸化マンガンの粉末を5 g採取し、直径2 cmの円筒金型に入れ上下より3 ton/cm<sup>2</sup>で加圧して成形した粉末成形体の厚さを測定し、粉末成形体密度ρを算出した。この電解二酸化マンガンの粉末の粉末成形体密度ρは、3.35 g/cm<sup>3</sup>であった。

【0041】この電解二酸化マンガンの製造条件と最大粒子径、1 μm以下の粒子の個数、メジアン径、粉末成形体密度、アルカリ電位の測定結果を表1に示す。

【0042】以下実施例2～12及び比較例1～6においても、電解二酸化マンガンの製造条件および測定結果を

同様に表1に示す。

#### 【0043】実施例2～4

表1に示されている電解条件を採用し、実施例1と同様の方法で電解二酸化マンガンの粉末を得た。測定結果を表1に示す。

#### 【0044】実施例5

表1に示されている電解条件を採用し、実施例1と同様な方法でおこない、さらにボールミルによる乾式粉砕を12時間おこない電解二酸化マンガンの粉末を得た。その結果を表1に示す。

#### 【0045】実施例6～12

表1に示されている電解条件を採用し、実施例5と同様の方法で電解二酸化マンガンの粉末を得た。測定結果を表1に示す。

#### 【0046】比較例1

表1に示されている電解条件で、実施例1と同様な方法でおこない、さらにボールミルによる乾式粉砕を24時間おこない電解二酸化マンガンの粉末を得た。その結果を表1に示す。

#### 【0047】比較例2

表1に示されている電解条件で、実施例1と同様な方法で電解二酸化マンガンの粉末を得た。その結果を表1に示す。

#### 【0048】比較例3

表1に示されている電解条件で、実施例1と同様な方法でおこない、さらにボールミルによる乾式粉砕を12時間おこない電解二酸化マンガンの粉末を得た。その結果を表1に示す。

#### 【0049】比較例4～6

表1に示されている電解条件で、実施例1と同様な方法で電解二酸化マンガンの粉末を得た。その結果を表1に示す。

#### 【0050】

#### 【表1】

実施例 及び 比較例	電解二酸化マンガン電解条件				電解二酸化マンガン粉末				電解二酸化マンガン粉末性能	
	マンガン濃度 (g/l)	硫酸濃度 (g/l)	電流密度 (A/m <sup>2</sup> )	電解温度 (℃)	最大粒子 径(μm)	74μm以 上の粒子 割合(%)	1μm以 下の粒子 割合(%)	メジアン 径(μm)	粉末成形 体密度 ρ(g/cm <sup>3</sup> ) 成形圧 3ton/cm <sup>2</sup>	アルカリ 電位(mV)
実施例1	35	40	80	95	90	3.2	5	50	3.35	320
実施例2	60	40	90	95	100	4.2	3	59	3.30	285
実施例3	60	60	80	98	85	2.3	7	50	3.35	300
実施例4	50	35	100	95	70	0.0	10	37	3.20	318
実施例5	60	40	90	98	75	0.8	11	35	3.27	310
実施例6	50	60	80	98	85	2.0	12	38	3.25	290
実施例7	40	35	100	98	80	1.2	9	30	3.25	310
実施例8	40	40	90	98	85	2.2	9	58	3.30	295
実施例9	40	60	80	98	65	0.0	12	22	3.10	300
実施例10	40	50	80	90	85	2.5	10	45	3.05	325
実施例11	40	60	70	90	75	0.5	11	35	3.10	310
実施例12	35	35	80	98	80	1.2	6	40	3.28	315
比較例1	20	60	70	90	85	3.2	21	35	2.75	260
比較例2	70	70	110	90	90	5.5	7	55	2.69	255
比較例3	60	10	90	95	55	0.0	35	15	2.82	238
比較例4	60	20	100	95	90	1.2	5	50	3.25	264
比較例5	10	40	50	98	60	0.0	21	15	2.68	240
比較例6	80	10	80	90	100	7.0	2	60	3.06	235

表1から明らかなように、実施例1乃至12において作製された電解二酸化マンガン粉末はいずれも、最大粒子径が100μm以下、1μm以下の粒子の個数が15%未満、メジアン径が20μm以上60μm以下であり、電解二酸化マンガン粉末のアルカリ電位はいずれも270mV以上であることが分かる。

【0051】一方、比較例1乃至6において作製された電解二酸化マンガン粉末は、いずれも最大粒子径が100μm以下であるが、比較例1は1μm以下の粒子の個数が21%であり、またそのメジアン径が15μmであり、さらにそれら粉末のアルカリ電位はいずれも270mV以下である。さらに、比較例2では最大粒子径100μm以下、1μm以下の個数が7%、メジアン径が55μmであるが、本発明の製造法の範囲外にある場合には、同様に粉末のアルカリ溶液中の電位は270mV以下であり十分な電位が得られないということは明らかで

ある。

【0052】実施例1乃至12、比較例1乃至6より、電解二酸化マンガン粉末のアルカリ電位が270mV以上あるためには電解温度として95℃以上であることがより望ましい。

【0053】

【発明の効果】以上説明したように、本発明による電解二酸化マンガン粉末及びその製造法により得られた電解二酸化マンガン粉末は、従来にないアルカリ電解液中で高い電位を有しかつ高い充填性を有する顕著で特有の電解二酸化マンガン粉末であって、特にアルカリマンガン乾電池に用いることによってアルカリマンガン乾電池の電池容量を著しく向上することが期待出来る。またその製造法は経済性にすぐれ、著しく生産性を向上することが出来る。

フロントページの続き

(72)発明者 津吉 徹  
宮崎県日向市日知屋55-2  
(72)発明者 市川 正典  
宮崎県日向市日知屋55-2

Fターム(参考) 4G048 AA02 AB01 AB02 AC06 AD04  
AE05  
4K021 AB18 BA04 BB01 BB03  
5H024 AA03 AA14 BB01 BB11 BB14  
FF31 HH01 HH04 HH08 HH11  
HH13  
5H050 AA02 AA08 BA04 CA05 CB13  
FA17 GA02 GA05 GA15 HA05  
HA08 HA10 HA14 HA18